

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-71543

⑬ Int.Cl.	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)4月2日
B 01 J 23/56		A-7059-4G	
B 01 D 53/36	104	A-8516-4D	
B 01 J 23/64	103	A-7059-4G	
23/89		A-7059-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エンジンの排気ガス浄化用触媒

⑯ 特願 昭60-211640

⑰ 出願 昭60(1985)9月24日

⑱ 発明者 栗田英昭 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
⑲ 発明者 大久保健治 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
⑳ 発明者 井原和則 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
㉑ 発明者 矢崎滋 東京都世田谷区松原1-56-26 タウンハイツ松原603号
㉒ 発明者 吉野康隆 横浜市緑区奈良町1970-221
㉓ 出願人 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地3番1号
㉔ 出願人 東京濾器株式会社 横浜市港北区新横浜2丁目14番地10
㉕ 代理人 弁理士大浜博

明細書

1. 発明の名称

エンジンの排気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

1. 触媒担体に担持され、酸素貯蔵能付与剤として作用する酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化モリブデンおよび酸化鉄よりなる群から選ばれた少なくとも一種類の酸化物を含有するアルミナのコート層と、該コート層上に設けられ、白金、ロジウムおよびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の触媒成分を含有する触媒層とを備えていることを特徴とするエンジンの排気ガス浄化用触媒。

2. 前記コート層における酸素貯蔵能付与剤含有量が10~95重量%とされている前記特許請求の範囲第1項記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、内燃機関等、特に自動車から排出さ

れる排気ガス中の一酸化炭素(以下、COという)、炭化水素(以下、HCという)および酸化窒素(以下、NO_xという)を低減せしめるために用いられるエンジンの排気ガス浄化用触媒に関するものである。

(従来技術)

従来より、自動車排気ガス中のCO、HC、NO_xを浄化する触媒として、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属をアルミナ(Al₂O₃)に担持したものが用いられている。又、これら貴金属の触媒性能を向上させるために、酸素貯蔵能効果(排気ガス中の酸素を取り込み、この酸素を触媒の浄化に寄与させる効果)がある酸化セリウム(CeO₂)を、貴金属といっしょにアルミナコート層に含有させ、排気ガスの浄化率を高めようとした触媒が製造されてきている。

しかし、貴金属および半金属の触媒成分と、酸化セリウム等の酸素貯蔵能付与剤(以下、OSC剤という)とをアルミナコート層に共存させて担持する方法には、以下に述べるような問題があつ

特開昭62-71543 (2)

た。

(a) OSC 剤と、触媒成分およびアルミとの直接的な接触が多くなるため、OSC 剤の不安定性がこれらに悪影響をおよぼす。

(b) OSC 剤が触媒成分といっしょに担持されているため、両者が化合物をつくり、触媒成分の分散性を低下させ、排気ガス浄化性能が低下する。

また、触媒担体に、Pt、Pdなどを含有する触媒層を設け、該触媒層の保護のためにアルミナまたはアルミナと酸化セリウム(アルミナに対して重量比で0.1～0.5%)の混合物からなる酸化物の被覆層を設けるようにしたものが提案されている(特開昭60-5230号公報参照)。この公知技術の場合、微量の酸化セリウムを含む被覆層は、触媒層を保護する目的で設けられているものであり、OSC 剤として作用する酸化セリウムの濃度が極めて低いため、酸素貯蔵能効果を殆ど期待できないものであった。そこで、前記被覆層のOSC 剤含有量を増加せしめることが考えられるが、その場合、触媒層上が熱容量の大きなOSC 剤担

どの公知成分およびそれらの二種以上の混合物が使用されるが、CeO₂が最も効果的である。

さらに、前記コート層の組成は、10～95重量%のOSC 剤と残部の活性アルミナとするのが望ましく、そのコーティングは、OSC 剤、活性アルミナ、水和アルミナ、その他分散剤からなる水性スラリーを用いて行う。最も簡単な方法としては、OSC 剤と水和アルミナとの二成分を用いたスラリーをコーティングすることによってコート層を形成することができる。

また、触媒成分としては、Pt、Rh、Pdなどの公知成分およびそれらの二種以上の混合物が使用される。

かくして形成された排気ガス浄化用触媒の一例が第1図に拡大して示されている。ここで、符号1は触媒担体、2はコート層、3は触媒層をそれぞれ示している。該触媒担体1としては、コーライト等のセラミックスからなるハニカム構造体あるいは耐熱金属、耐熱無機繊維よりなる各種担体が使用される。

持層(換言すれば、被覆層)に覆われることとなり、触媒層の吸気性が阻害され、低温始動時における排気ガス浄化性能が不十分となるおそれがある。

(発明の目的)

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたもので、触媒担体に担持されたOSC 剤を多量に含むコート層の上面に貴金属あるいは半金属からなる触媒成分を含む触媒層を形成させることにより、触媒の浄化性能(特に、低温始動時における浄化性能)の大軒な改善を図ることを目的とするものである。

(目的を達成するための手段)

本発明では、上記目的を達成するための手段として、触媒担体に担持され、OSC 剤を多量に含むコート層の上面に、触媒成分を含有する触媒層を設けている。

ここで、OSC 剤の成分としては、酸化セリウム(CeO₂)、酸化ニッケル(NiO)、酸化モリブデン(MoO₃)、酸化鉄(Fe₂O₃あるいはFeO)な

(作用)

上記のような構造を有する触媒は、従来のように、活性成分とOSC 剤とを同一層に含混せしめた触媒に比べて非常に優れた排気ガス浄化性能を示すとともに、下層を熱容量の大きなOSC 剤コート層とし、上層を触媒層としたことにより、触媒成分の吸気性が阻害されなくなり、低温始動時の浄化性能低下が防止される。

又、一般に、コート層中のOSC 剤含有量が減少するに従って触媒性能は次第に低下し、10%以下では急激に低下する。その理由は、OSC 剤の濃度が低下すると、活性成分との相互作用が得られなくなるからである。ちなみに、OSC 剤としてCeO₂を用いたコート層中におけるCeO₂の含有量(重量%)に対する350℃におけるCOの浄化率(%)の変化を測定した結果が第2図に示されている。本結果は、活性測定条件を、空燃比A/F=14.7±0.9、空間速度S.V=60000/hとし、大気中にて1100℃で50時間熱エージングした後に測定したものである。これによれば、CeO₂が10%以下にな

特開昭62-71543 (3)

るとCO浄化率が大幅に低下している。なお、他のOSC剤もこれと同様な傾向を示すことは自明であろう。

一方、OSC剤の含有量が高くなると、触媒活性は向上するが、OSC剤自体の結合力が弱いために、物理的強度(耐剥離性)が減少し、耐久性が低減する。ちなみに、OSC剤としてCeO₂を用いたコート層中におけるCeO₂の含有量(重量%)を変化させて、剥離テストを行ったところ、表-1に示す結果が得られた。ここで、剥離量=(テスト前のコート付着量-テスト後のコート付着量)/ (テスト前のコート付着量)、また、テスト方法としては、直径1インチ、高さ1インチの円筒テストピースを600°Cで30分間加熱、次に25°Cの水中で冷却という手順を三回繰り返した後、充分乾燥し、剥離量を測定する方法が採用された。

表-1

コート層中の CeO ₂ (重量%)	10	40	80	95	97
剥離量(重量%)	0.91	1.10	1.73	4.40	15.2

上記剥離テストの結果から、コート層中の Ce

なるコート層を触媒担体に対して20重量%コーティングすることができた。

次いで、ターアルミナ160g、ペーマイト160g、水500cc、濃硝酸4ccをホモミキサーにより10時間混合搅拌し、アルミナウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーに、先のOSC剤コーティング済みの触媒担体を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアプローラーで除去し、200°C/1hrの昇温速度で200~600°Cで焼成した。次ぎに、これを所定の濃度の塩化白金酸・塩化ロジウム混合水溶液に浸漬して引き上げた後、200°Cで1時間乾燥し、550°Cで2時間焼成した。焼成後の貴金属含有量は白金(Pt)1.0g/l、ロジウム(Rh)0.2g/lであった。

上記実施例で得られた排気ガス浄化用触媒の浄化性能を、従来公知の触媒、即ち、触媒活性成分とOSC剤とを混在せしめてなる触媒と比較して評価テストを行ったところ、第3図ないし第5図に示す結果が得られた。ここで、比較例は次のようにして調製された。

O₂含有量は、95%以下とするのが好ましいことがわかる。なお、他のOSC剤もこれと同様な傾向を示すことは自明であろう。

前記コート層の触媒担体に対する付着割合が3重量%以下では低濃度すぎ、上層の触媒成分の性能向上が表れないため、触媒性能が急激に低下し、40重量%を越えても、触媒性能向上に寄与しなくなり、且つコート層の物理的強度が低下し、剥離しやすくなる。このことを勘案すると、コート層の付着割合を3~40重量%とするのが望ましい。

以下、本発明の好適な実施例を説明する。

実施例

酸化セリウム400g、ペーマイト100g、水550ccをホモミキサーにより混合搅拌し、OSC剤コート用スラリーを得た。このスラリーに、ハニカム触媒担体(コージライト製)を浸漬して引き上げた後、余分のスラリーを高圧エアプローラーで除去し、昇温速度200°C/1hrにセットした電気炉中に置いて330~550°Cの温度で1時間焼成した。これにより、酸化セリウム82重量%、活性アルミナ18重量%から

比較例

活性アルミナ100g、酸化セリウム400g、濃硝酸4cc、水700ccをホモミキサーにより混合搅拌し、アルミナ及びOSC剤コート用のスラリーを得た。このスラリーを用いて、前記実施例と同一方法でハニカム触媒担体にアルミナ及びOSC剤をコーティングした。このコート層の付着量は触媒担体に対して25重量%、酸化セリウムのコート層中の割合は82重量%であった。

この触媒担体にさらに前記実施例と同様な方法を用いて、白金(Pt)1.0g/l、ロジウム(Rh)0.2g/lを付着させることにより触媒を調製した。

なお、活性測定条件を、空燃比A/F=14.7±0.9、空間速度S.V=60000/lhrとし、大気中1100°Cで10時間熱エージング後に測定したものである。

上記評価テストの結果によると、本発明の実施例による排気ガス浄化用触媒は、従来公知の触媒、即ち、比較例のものに比較して大幅に浄化性能が改善されていることがわかる。特に、低温域において、触媒活性が良好になっているが、これは、

特開昭 62-71543 (4)

O S C 剤コート層を触媒層の下層に位置させたことにより、触媒層の吸気性が向上したことによる。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、O S C 剤(CeO_2 、 NiO 等)を含有するコート層上に活性触媒成分(Pl、Rh、Pd等)を含有する触媒層を形成しているので、活性触媒成分とO S C 剤とが化合物を形成することがなくなり、従来の活性触媒成分とO S C 剤とを混在させたものに比べて、排気ガス浄化性能が向上するとともに、活性触媒成分が排気ガスの低温域から有効に反応し、コールドスタート時における浄化性能を著しく向上させることができるものである。

また、比較的耐熱性に劣るO S C 剤を含むコート層が触媒層の下層に形成されているため、該コート層の熱劣化を低減せしめることができるという効果もある。

さらに、実施態様項の如く、O S C 剤のコート層中における含有量を10~95重量%とすれば、O

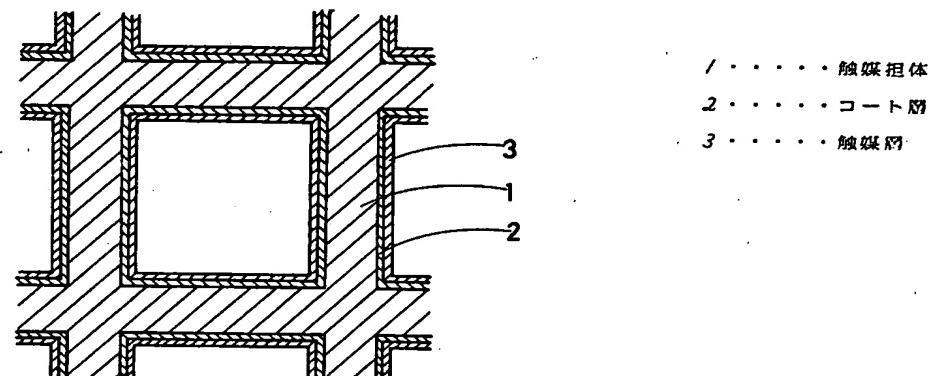
S C 剤による酸素貯蔵能効果が大幅に増大せしめられることとなり、排気ガス浄化性能をさらに向上せしめることができるという効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

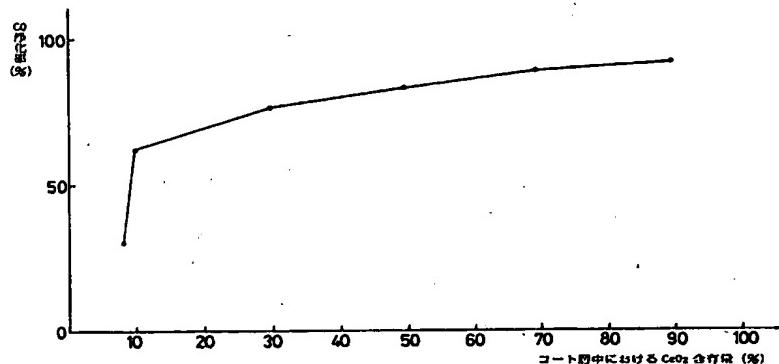
第1図は、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒の一例を示す拡大図、第2図は、本発明にかかる排気ガス浄化用触媒におけるコート層中の CeO_2 含有量(重量%)に対する排気ガス中のCO浄化率(%)の変化を示す特性図、第3図、第4図及び第5図は、本発明の実施例と比較例との浄化性能評価テストの結果を示す特性図である。

- 1 ······ 触媒担体
- 2 ······ コート層
- 3 ······ 触媒層

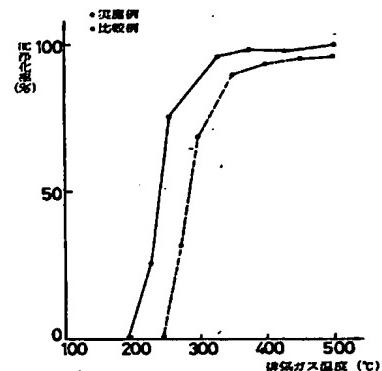
出願人 マツダ株式会社 外1名
代理人 弁理士 大兵博



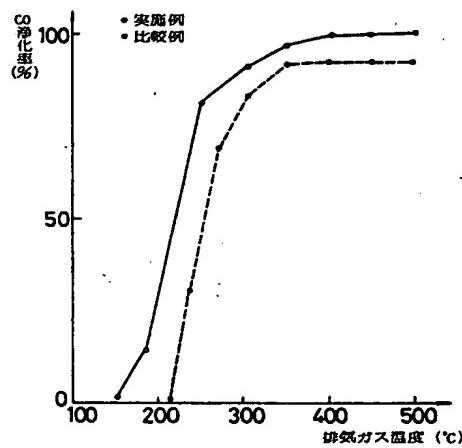
第1図



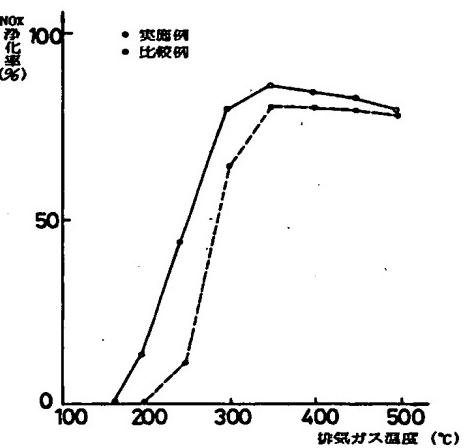
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図